

На правах рукописи

АРБУЗОВ АНДРЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**Теория и методы анализа диэлектрических спектров, описываемых  
дробно-степенными выражениями с действительными и  
комплексно-сопряженными показателями**

Специальность: 01.04.02 – теоретическая физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Казань – 2009

Работа выполнена на кафедре теоретической физики государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский государственный университет им. В.И. Ульянова-Ленина»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор Нигматуллин Равиль Рашидович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Новиков Геннадий Фёдорович

доктор физико-математических наук,  
профессор Овчинников Игорь Васильевич

Ведущая организация: Физический факультет Московского  
государственного университета  
им. М.В. Ломоносова

Защита состоится 22 октября 2009 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.081.15 при Казанском государственном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, д. 18

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке имени Н.И. Лобачевского Казанского государственного университета.

Автореферат разослан «\_\_\_» августа 2009 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета Ерёмин М.В.

## Общая характеристика работы

Работа посвящена *обобщению* фрактальной теории диэлектрической релаксации (основанной на усреднении многочисленных самоподобных движений отдельных диполей и носителей заряда к нескольким коллективным (групповым) процессам [1]) и разработке новых методов анализа диэлектрических спектров, описываемых дробно-степенными выражениями с действительными и *комплексно-сопряжёнными* показателями. Приведены аналитические расчёты, модельные исследования (компьютерная симуляция эксперимента), а также обработка реальных данных, подтверждающая полученные теоретические результаты.

## Актуальность темы

Современная диэлектрическая спектроскопия анализирует поведение комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\omega, T)$  изучаемого материала в широком частотном ( $\omega = 10^{-4} \dots 10^{12}$  Гц) и температурном ( $T = -170^\circ\text{C} \dots +300^\circ\text{C}$ ) интервале. Такое широкое температурно-частотное окно способствует получению уникальной информации по релаксационной динамике исследуемого образца. Основная цель диэлектрической спектроскопии (как метода анализа электрически-активного вещества) заключается в том, чтобы связать *структурные* и *динамические* параметры анализируемого материала с параметрами правильно подобранной аппроксимирующей функции на промежуточном (*мезоскопическом*) уровне пространственных и временных масштабов. Эта проблема имеет фундаментальный интерес, так как зачастую мы понимаем физику, контролирующую поведение *отдельных* атомов и молекул («микроскопику») и «макрофизику», объясняющую поведение больших макроскопических частей вещества. Но в большинстве случаев мы мало знаем о сложном поведении молекул внутри кластеров (объединений молекул, диполей), а эти знания могут быть положены в основу понимания сильно-коррелированных коллективных движений молекул в области *мезомасштабов*, включающих в себя диапазон размеров  $10^{-9}$ - $10^{-6}$  м.

Главной проблемой диэлектрической спектроскопии является отсутствие единой непротиворечивой теории диэлектрических спектров. В настоящее время (как и ранее) для описания широкополосных диэлектрических данных большого класса исследуемых материалов зачастую используется набор эмпирических формул или их линейных комбинаций. Очевидно, что при таком описании желаемая связь подгоночных параметров со структурой материала и протекающими релаксационными процессами не может быть установлена.

Отметим, что в последние десятилетия резко возрос интерес к изучению самоподобных структур (фракталов) [2] и дробного исчисления [3], [4] (области математики, изучающей уравнения, содержащие дробные производные и интегралы). Однако работ, в которых этот непростой математический аппарат применяется для изучения реальных процессов диэлектрической релаксации в различных сложных системах, очень немного. Зачастую исследователи, работающие в области диэлектрической спектроскопии, плохо знакомы с дробным исчислением и не могут его уверенно применить для анализа спектров. А специалисты по дробному исчислению не стремятся глубоко проникнуть в суть

явления диэлектрической релаксации и попытаться извлечь качественно новую информацию из обработки и анализа реальных данных.

В последних работах проф. Р.Р. Нигматуллина и его коллег были реализованы первые этапы построения фрактальной теории диэлектрической релаксации, основанной на предположении о самоподобии исследуемой среды. Было показано, что «универсальное» дробно-степенное поведение проницаемости следует из усреднения (редуцирования) многочисленных микродвижений, которые сводятся к небольшому числу коллективных (групповых) движений частиц (далее именуемых процессами) на промежуточном масштабе частот (далее мезо/наномасштаб). Данный эффект аналитически доказан для слабо- [1] и сильнокоррелирующих [5] фрактальных структур, обладающих сферической симметрией.

Однако на настоящий момент фрактальная теория диэлектрической релаксации находится на стадии проверки, и некоторые проблемы остаются по-прежнему не решенными. Во-первых, данная теория разработана для *сферически-симметричных* систем, а далеко не все системы обладают сферической симметрией. Во-вторых, были получены *приближённые* решения функциональных уравнений для функции памяти рассматриваемой среды, содержащие лишь релаксационные члены, что не позволяло описывать диэлектрическую проницаемость материалов на высоких (терагерцовых) частотах.

Не разработан также надежный инструментарий (набор методов анализа диэлектрических спектров), позволяющий с большой долей достоверности распознавать, обосновывать выбор аппроксимирующей функции (т.е. позволяющий найти наиболее подходящую модель для описания данного спектра и, соответственно, вещества) и интерпретировать диэлектрические спектры, описываемые дробно-степенными частотными выражениями с действительными и комплексно-сопряжёнными показателями степени.

Несомненно, что обобщение и развитие фрактальной теории диэлектрической релаксации и современных методов анализа диэлектрических спектров, а также проверка полученных результатов на реальных данных представляет собой актуальную задачу.

## Цель работы

Целями данной работы являлись обобщение фрактальной теории диэлектрической релаксации [1] (предполагающей сферическую симметрию дипольных кластеров среды) на случай кластеров цилиндрической симметрии и разработка новых методов анализа диэлектрических спектров, описываемых дробно-степенными выражениями с действительными и комплексно-сопряжёнными показателями. Попутно с решением главной задачи необходимо было выяснить возможности применения полученных результатов к сходным проблемам в других областях, например, в электрохимии.

## **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Разработанное обобщение фрактальной теории диэлектрической релаксации на случай дипольных кластеров осевой симметрии содержит выражение для комплексной проницаемости, состоящее из релаксационных и резонансных слагаемых, и справедливое, таким образом, на высоких (терагерцовых) частотах.
2. Анализ диэлектрических спектров винилпирролидона, акриламидных гидрогелей, сельскохозяйственных растений, а также специально-сконструированных модельных данных подтверждает основные положения полученного обобщения.
3. Новые методы анализа диэлектрических спектров существенно улучшают процедуру распознавания наиболее приемлемой гипотезы и последующую аппроксимацию диэлектрических данных.
4. Найденные функциональные уравнения позволяют анализировать различные самоподобные электрические цепи, представляющие интерес для электрохимии, причём импеданс данных цепей обладает дробно-степенной частотной зависимостью с действительными и комплексно-сопряжёнными показателями.

## **Научная новизна** результатов заключается в следующем:

- впервые получено выражение для комплексной диэлектрической проницаемости, содержащее релаксационные и резонансные слагаемые, которое позволяет анализировать системы в широком диапазоне частот, включая переходную релаксационно-резонансную терагерцовую область;
- разработаны новые методы анализа диэлектрических спектров, позволяющие отличать друг от друга различные подгоночные функции, в том числе содержащие дробно-степенные слагаемые с комплексно-сопряжёнными показателями степени;
- впервые показано, что диэлектрические спектры, полученные в ходе реакции полимеризации винилпирролидона и набухания акриламидных гидрогелей, описываются дробно-степенными выражениями с комплексно-сопряжёнными показателями;
- удалось впервые рассмотреть самоподобные электрические цепи трёхмерной структуры, моделирующие двойной электрический слой и самоподобный электролит, и показать, что импеданс таких цепей обладает дробно-степенной частотной зависимостью с комплексно-сопряжёнными показателями.

## **Научно-практическая значимость** результатов диссертации

Научно-практическая значимость работы заключается в том, что было разработано обобщение фрактальной теории диэлектрических спектров, позволяющее анализировать системы с осевой симметрией, например, тонкие плёнки, а также ансамбли макромолекул, не обладающих сферической симметрией. Более того, найденное выражение для комплексной проницаемости содержит и релаксационные, и резонансные слагаемые, что позволяет анализировать диэлектрические спектры исследуемых материалов на высоких (терагерцовых) частотах.

Также были созданы новые методы представления диэлектрических данных, позволяющие более точно и доказательно интерпретировать диэлектрические

спектры, описываемые дробно-степенными частотными выражениями с действительными и комплексно-сопряжёнными показателями. Показано, что на основе диэлектрических спектров можно делать вывод о структуре кинетических уравнений в дробных производных, описывающих поведение макроскопической поляризации в некоторой гетерогенной среде, что, в свою очередь, способствует более детальному пониманию структуры вещества.

Найденные функциональные уравнения позволяют анализировать различные самоподобные электрические цепи, представляющие интерес для электрохимии.

Результаты данной работы также могут помочь в развитии новых технологий неразрушающего контроля качества продуктов, основанных на изучении взаимосвязи между параметрами, характеризующими качество продукции и подгоночными параметрами, описывающими диэлектрическую проницаемость исследуемых материалов.

Мы надеемся, что данная работа окажется полезной и для специалистов по диэлектрической спектроскопии (как одна из немногих работ, в которой *выводится* универсальная дробно-степенная зависимость спектров из общих принципов), а также для исследователей, активно ищущих новых и убедительных применений математического аппарата дробного исчисления для решения реальных задач, встречающихся в природе.

## **Апробация работы**

Основные результаты работы были доложены на международных конференциях по диэлектрической спектроскопии: 4<sup>th</sup> Conference International Dielectric Society and 9<sup>th</sup> International Conference Dielectric and Related Phenomena (г. Познань, Польша, 2006 г.) и 5-th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and Its Applications (г. Лион, Франция, 2008 г.); шестой международной научно-практической конференции «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности» (г. Санкт-Петербург, 2008г.); пятом международном междисциплинарном симпозиуме «Фракталы и прикладная синергетика в нанотехнологиях»; девятой международной научно-технической конференции «Проблемы техники и технологий телекоммуникаций» (г. Казань, 2009г.); Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных (г. Уфа, 2008 г.); VII и VIII научных конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» (г. Казань, 2007 и 2008 гг.); итоговой научно-образовательной конференции студентов Казанского государственного университета (г. Казань, 2007 г.); научно-практической конференции студентов и аспирантов «Наука и инновации в решении актуальных проблем города» (г. Казань, 2008 г.).

**Публикации.** Основное содержание работы отражено в 19 научных публикациях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы. Объем работы – 139 страниц печатного текста, включая 51 рисунок, 4 таблицы и библиографию из 110 наименований.

## Основное содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность выбранной темы, формируются цели и задачи диссертации, даётся общая характеристика работы и её составных частей, а также приводится список основных публикаций и тезисов по работам конференций.

В **первой** обзорной **главе** даны основные понятия, формулы и выражения, используемые в диссертации, а также рассмотрены проблемы интерпретации диэлектрических спектров, которые часто возникают при их обработке и анализе (наиболее существенными являются отсутствие единой теории и надёжных методов обработки диэлектрических спектров).

Во **второй** **главе** изложено обобщение фрактальной теории диэлектрической релаксации. В первой части главы применяется метод Мори-Цванцига [6], и записывается цепочка уравнений для полной поляризации  $P(t)$ :

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\int_{t_0}^t k_1(t-u)P(u), \quad \frac{dk_1(t)}{dt} = -\int_{t_0}^t k_2(t-u)k_1(u), \quad (1)$$

.....,  
где  $k_1(t), k_2(t)$  – это функции памяти соответствующих порядков. Первое уравнение интегрируется и, после осуществления преобразования Лапласа, представляется в следующем виде ( $s$  – параметр преобразования Лапласа):

$$P(s) + M(s)P(s) = \frac{P(0)}{s}. \quad (2)$$

Далее, для расщепления бесконечной цепочки уравнений (1), рассматривается процесс диэлектрической релаксации в гетерогенном материале, имеющем *самоподобную* структуру и обладающем *цилиндрической* симметрией. Этот процесс создан совокупностью электрически активных кластеров (каждый кластер состоит из группы сильно коррелирующих диполей), существующих в данном материале. Предполагается, что элементарный акт релаксационного процесса с термостатом, связанный с объемом  $V_n$ , описывается микроскопической функцией  $f(s\tau_{n_1}\tau_{n_2})$ . Здесь  $\tau_{n_1}, \tau_{n_2}$  – это характерные масштабные (релаксационные) времена, описывающее процесс релаксации с термостатом для группы сильно коррелированных диполей, находящихся в кластере объема  $V_n$ , вдоль продольной оси и вдоль радиуса цилиндра, соответственно. Если  $n$ -ый кластер содержит  $N_{n_1n_2}$  диполей, то процесс релаксации для совокупности слабо коррелированных кластеров описывается функцией памяти:

$$M(s) = \sum_{n_1, n_2} N_{n_1n_2} f(s\tau_{n_1}\tau_{n_2}). \quad (3)$$

Функция релаксации рассмотрена в общем виде ( $z = s\tau_0$ , где  $\tau_0 \approx 10^{-15}$  с – характерное время поворота диполя):

$$f(z) = \left( a_0 + a_1 z + \dots + a_K z^K \right) / \left( b_0 + b_1 z + \dots + b_P z^P \right), \quad P \geq K. \quad (4)$$

Предполагается, что распределения значений  $N_{n_1n_2}$  и набора времен релаксации  $\tau_{n_1} \cdot \tau_{n_2}$  удовлетворяют следующим граничным условиям:

$$N_{n_1 n_2} = N_0 b_1^{n_1} b_2^{n_2}, \tau_{n_1} \cdot \tau_{n_2} = \tau_0 \xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2} \quad (-N_i + 1 < n_i < N_i - 1; \quad b_i, \xi_i > 0; \quad i = 1, 2), \quad (5)$$

где  $b_i$  и  $\xi_i$  – это геометрические и динамические параметры самоподобной структуры, соответственно. Удаётся показать, что функция памяти  $M(z)$  в этом случае удовлетворяет точному функциональному уравнению:

$$\begin{aligned} b_1 b_2 \cdot M(z \xi_1 \xi_2) &= b_1 M(z \xi_1) + b_2 M(z \xi_2) - M(z) + F(z); \\ F(z) &= N_0 b_1^{N_1-1} b_2^{N_2-1} f(z \xi_1^{N_1} \xi_2^{N_2}) + N_0 b_1^{-N_1} b_2^{-N_2} f(z \xi_1^{1-N_1} \xi_2^{1-N_2}) - \\ &- N_0 b_1^{N_1-1} b_2^{-N_2} f(z \xi_1^{N_1} \xi_2^{1-N_2}) - N_0 b_1^{-N_1} b_2^{N_2-1} f(z \xi_1^{1-N_1} \xi_2^{N_2}). \end{aligned} \quad (6)$$

После разложения  $f(z)$  в ряд Лорана, а возникающих периодических функций в ряд Фурье, решение уравнения (6) представляется в следующем виде:

$$M(z) = \sum_{i=1}^2 \sum_{n_i=-\infty}^{\infty} C_{n_i} \exp \left[ (-\nu_i + j \cdot \Omega_{n_i}) \ln z \right] + \sum_{n=0}^{\infty} \tilde{U}_n z^{-n-1}, \quad (7)$$

где  $\nu_i = \ln b_i / \ln \xi_i$ ,  $\Omega_{n_i} = 2\pi n_i / [\ln(\xi_1) \cdot \ln(\xi_2)]$ ,  $\tilde{U}_n$  – параметры, возникающие при разложении  $f(z)$  в ряд Лорана (имеют сложный вид и здесь не приводятся). Расчёты показывают, что бесконечный ряд Фурье в (7) часто может быть приближенно заменен тремя членами. Подставляя полученное выражение для функции памяти  $M(z)$  в (2) и переходя во временную область, получаем следующее уравнение:

$$(P(t) - P(0)) + \left[ \sum_{i=1}^2 \left[ C_0^i D_0^{-\nu_i} + C_1^i D_0^{-\nu_i + j \langle \Omega_i \rangle} + C_{-1}^{*i} D_0^{-\nu_i - j \langle \Omega_i \rangle} \right] + \sum_{n=0}^{\infty} \tilde{U}_n D_0^{-n-1} \right] P(t) = 0, \quad (8)$$

где выражение

$$D_a^q f(x) = \frac{d}{dx} \left[ D_a^{q-1} f(x) \right] = \frac{d}{dx} \left[ \frac{1}{\Gamma(1-q)} \int_a^x (x-y)^{-q} f(y) dy \right] \quad (9)$$

определяет оператор дробного дифференцирования ( $q > 0$ ) и интегрирования ( $q < 0$ ) Римана-Лиувилля [4]. Таким образом, для самоподобных систем с функцией памяти (3) удаётся записать кинетические уравнения для полной поляризации (8), содержащие дробные производные/интегралы, в виде специфических триад. Каждая триада содержит линейную комбинацию дробных операторов: один с действительным показателем и пару с комплексно-сопряженными показателями. Эти уравнения применимы к описанию явления релаксации/переноса в гетерогенном материале, имеющем специфическую функцию памяти. Специфика связана со *счетным* набором размеров, генерируемых фрактальной структурой, которая, в свою очередь, диктуется соответствующим релаксационным процессом. Для случая  $\langle \Omega_i \rangle \neq 0$ , логопериодические члены сохраняются. Они хранят память о корреляции самоподобных временных интервалов на различных масштабах. Комплексно-сопряженные показатели исчезают ( $\langle \Omega_i \rangle = 0$ ), если соответствующая среда становится *абсолютно случайной*; тогда фрактальная структура становится близкой к *непрерывной*. Для такого случая, набор самоподобных временных интервалов становится некоррелированным.

Из уравнения (9) можно легко найти стационарное решение в присутствии переменного электрического поля и получить искомое выражение для комплексной диэлектрической проницаемости:



$$\varepsilon(j\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + R(j\omega)}, \quad (10)$$

$$R(j\omega) = \sum_{i=1}^2 \left[ C_0^i(j\omega)^{\nu_i} + C_1^i(j\omega)^{\nu_i + j\langle\Omega_i\rangle} + C_1^{*i}(j\omega)^{\nu_i - j\langle\Omega_i\rangle} \right] + \sum_{n=0}^{\infty} \tilde{U}_n(j\omega)^{-n-1}.$$

Данное решение содержит релаксационные (дробно-степенные) и резонансные (содержащие частоту в целой степени) члены, которые доминируют на разных частотах: релаксационные члены проявляют себя на низких частотах, а резонансные на высоких. Предполагается, что для многих веществ вклады сравнимы в переходной терагерцовой области. Таким образом, полученное решение справедливо и на высоких частотах.

Можно показать, что в *частном* случае выражение (10) переходит в формулу Дебая. Для этого, во-первых, необходимо предположить, что  $b_1 = b_2$  и  $\xi_1 = \xi_2$  (т.е. рассмотреть случай кластеров сферической симметрии). Во-вторых, сузить исследуемую область частот и предположить, что  $N_i \gg 1$ , чтобы пренебречь резонансными слагаемыми. В-третьих, рассмотреть абсолютно случайную фрактальную среду, что приведёт к случаю  $\langle\Omega\rangle = 0$ . И, наконец, в-четвертых, положить  $b = \xi$ , чтобы  $\nu = 1$ . Таким образом, формула Дебая в общем случае соответствует сферически-симметричной абсолютно случайной фрактальной среде, у которой геометрический ( $b$ ) и динамический ( $\xi$ ) параметры равны друг другу. Если теперь дополнительно предположить, что  $b = \xi = 1$  и  $N_0 = 1$  (т.е. все кластеры равны друг другу и содержат один диполь), а также предположить, что установление равновесия происходит по экспоненциальному закону, и все диполи имеют одинаковое время релаксации  $\tau$ , то в этом (частном) случае мы получаем теорию Дебая.

Во второй части данной главы выводится зависимость степенных показателей  $\nu_i$  от характерных времен релаксации  $\tau_i$ . Показано, что известная ранее формула Рябова-Фельдмана-Пузенко сохраняет свой вид, но характерные параметры претерпевают изменения.

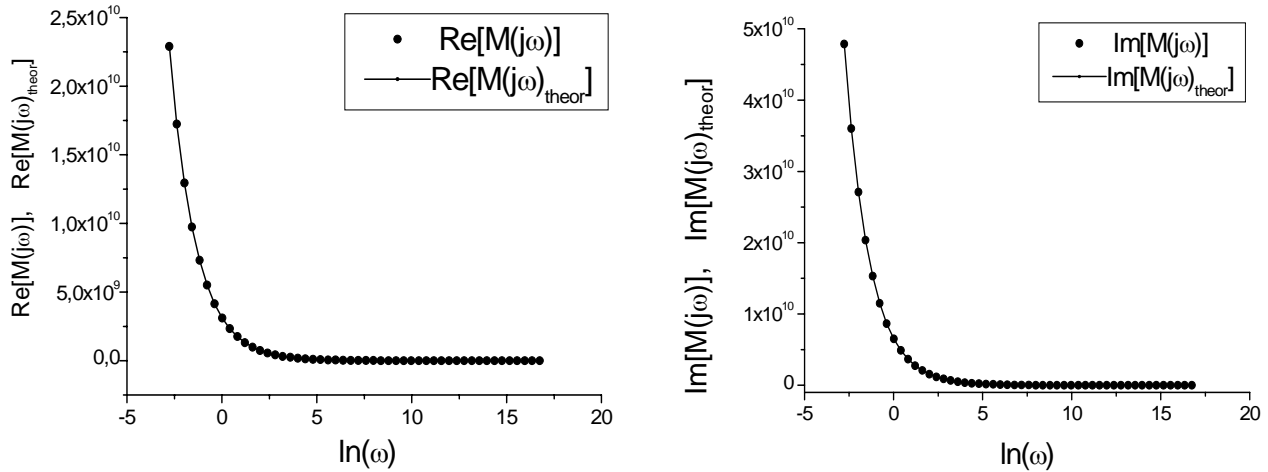
В третьей части главы анализируется взаимосвязь между зависящим от времени среднеквадратичным смещением носителей заряда  $\langle r^2(t) \rangle$  и функцией проводимости  $\sigma(j\omega)$ . Проведённые исследования дают новую возможность для классификации различных типов коллективных движений, вовлеченных в процесс релаксации/переноса. Результаты приведены в таблице.

Значение показателя степени в $\text{Re}[\sigma(\omega)]$	Показатели степени в $\langle r^2(t) \rangle$	Тип движения	Границы применимости
$\lambda_k = -3$	$\langle r^2(t) \rangle \propto t^{\nu_k}, \quad \nu_k = 1 - \lambda_k = 4$	Равноускоренное движение	$\omega\tau \ll 1 \quad 0 \leq t \ll \tau$
$-3 < \lambda_k < -1$	$\langle r^2(t) \rangle \propto t^{\nu_k}, \quad \nu_k = 1 - \lambda_k$ $2 < \nu_k < 4$	Равноускоренное движение с ловушками	$\omega\tau \ll 1 \quad 0 \leq t \ll \tau$
$\lambda_k = -1$	$\langle r^2(t) \rangle \propto t^{\nu_k}, \quad \nu_k = 1 - \lambda_k = 2$	Баллистическое движение	$\omega\tau \ll 1 \quad 0 \leq t \ll \tau$
$-1 < \lambda_k < 0$	$\langle r^2(t) \rangle \propto t^{\nu_k}, \quad \nu_k = 1 - \lambda_k$ $0 < \nu_k < 2$	Баллистическое движение с ловушками (супердиффузия)	$\omega\tau \ll 1 \quad 0 \leq t \ll \tau$

$\lambda_k = 0$	$\langle r^2(t) \rangle \propto t^{\nu_k}, \quad \nu_k = 1 - \lambda_k = 1$	Диффузионное движение	$\omega\tau \ll 1 \quad 0 \leq t \ll \tau$
$0 < \lambda_k < 1$	$\langle r^2(t) \rangle \propto t^{\nu_k}, \quad \nu_k = 1 - \lambda_k$ $0 < \nu_k < 1$	Диффузионное движение с ловушками (субдиффузия)	$\omega\tau \ll 1 \quad 0 \leq t \ll \tau$
$1 \leq \lambda_k < 2$	$\langle r^2(t) \rangle \propto t^{\nu_k}, \quad \nu_k = 1 - \lambda_k$ $-1 < \nu_k \leq 0$	Очень медленное и сильно-коррелированное движение вблизи положения равновесия	$\omega\tau \ll 1 \quad \tau \leq t < \infty$

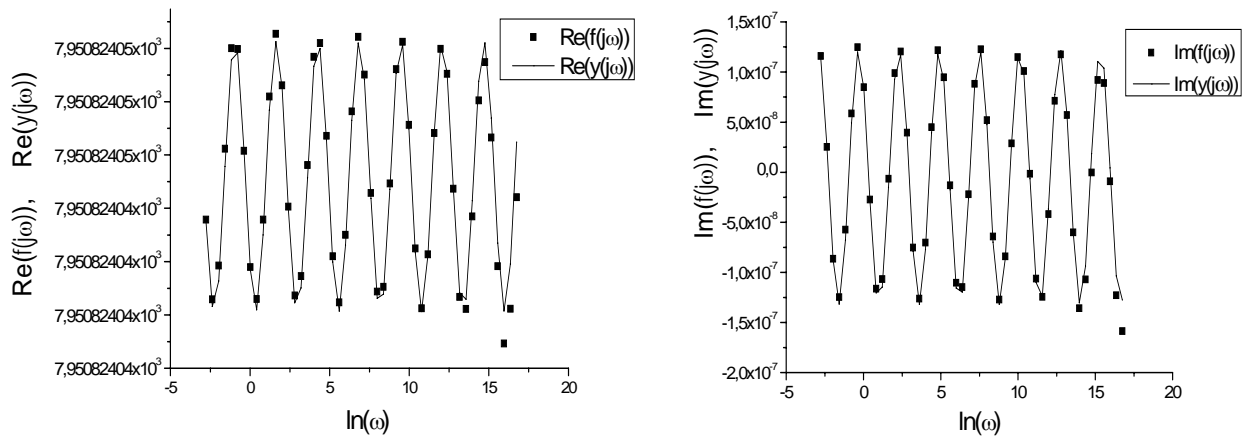
Видно, что низкочастотная часть проводимости (когда  $-3 < \lambda_k < 0$ ) преимущественно связана с динамикой легких носителей. Для положительного интервала значений показателей степени ( $0 < \lambda_k < 2$ ), отражающего поведение проводимости в высокочастотной области, можно получить информацию о сильно коррелированном движении тяжелых носителей/диполей, расположенных близко друг к другу в пространстве.

В четвёртой части главы полученные ранее аналитические результаты подтверждаются (см. рис. 1 и 2) в ходе модельных экспериментов (компьютерная симуляция).



**Рисунок 1.** Зависимости реальных и мнимых частей модельной функции памяти

$M(j\omega) = N_0 \sum_{n_1=-N_1+1}^{N_1-1} \sum_{n_2=-N_2+1}^{N_2-1} \frac{b_1^{n_1} b_2^{n_2}}{1 + j\omega\tau_0 \xi_1^{n_1} \xi_2^{n_2}},$  с параметрами  $b_1 = 1.2, \quad \xi_1 = 1.29, \quad \tau_0 = 10^{-6} \text{ с}$   
 $b_2 = 1.22, \quad \xi_2 = 1.26, \quad N_0 = 1, \quad N_1 = 200, \quad N_2 = 200,$  обозначены кружками. Сплошные линии представляют собой соответствующие действительную и мнимую части аппроксимирующего выражения  $M_{theor}(j\omega) = (j\omega\tau_1)^{\nu_1} + (j\omega\tau_2)^{\nu_2},$  с параметрами  $\nu_1 = -0.87, \quad \tau_1 = 2.42 \cdot 10^{-6} \text{ с},$   
 $\nu_2 = -0.716, \quad \tau_2 = 1.67 \cdot 10^{-8} \text{ с}.$  Частота  $f$  меняется в диапазоне  $f = 0.01 \dots 3 \cdot 10^6 \text{ Гц},$  циклическая частота  $\omega = 2\pi f.$  Столь качественная аппроксимация говорит о том, что функция памяти (3) действительно представляет собой сумму дробно-степенных выражений.

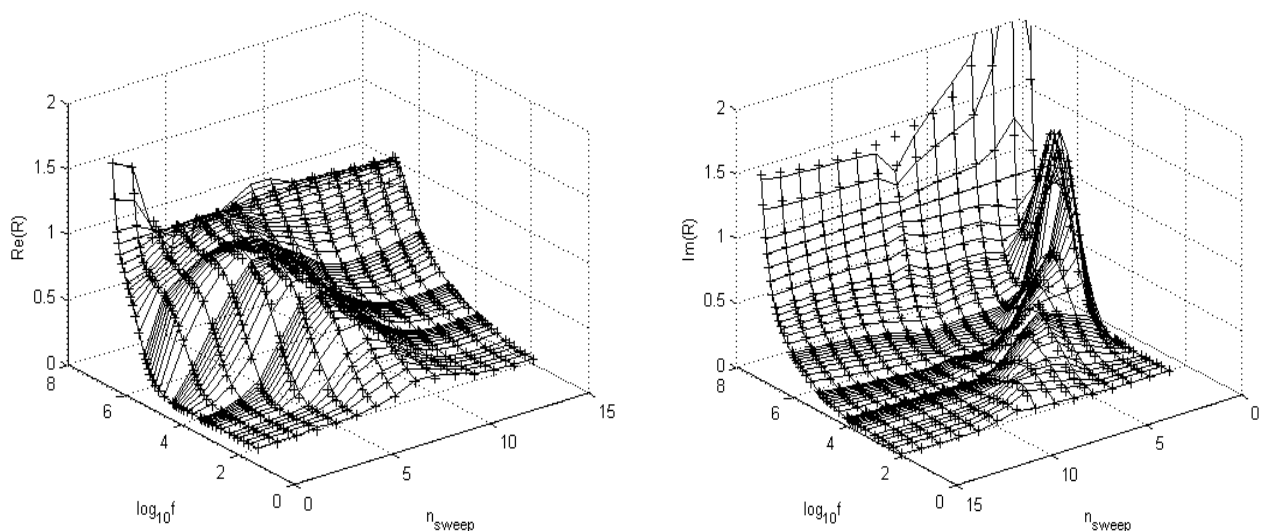


**Рисунок 2.** Зависимости реальных и мнимых частей модельной функции  $\varphi(j\omega) = R(j\omega)/(j\omega)^\nu$ , Параметр  $\nu = -0,82$  найден методом наименьших квадратов при аппроксимации данных. Сплошные линии представляют собой аппроксимирующие выражения вида  $y(\omega) = C_0 + |C|\cos(\Omega \ln(\omega) - \psi)$ , с параметрами  $|C| = 4,42 \cdot 10^{-7}$ ,  $C_0 = 0$ ,  $\Omega = 4,05$ ,  $\psi = 1,7$  для мнимой части и  $|C| = 4,42 \cdot 10^{-7}$ ,  $C_0 = 4,39$ ,  $\Omega = 4,05$ ,  $\psi = 2,9$  для реальной части. Подобные осцилляции говорят о том, что функция релаксации содержит пару степенных слагаемых с комплексно-сопряжёнными показателями степени.

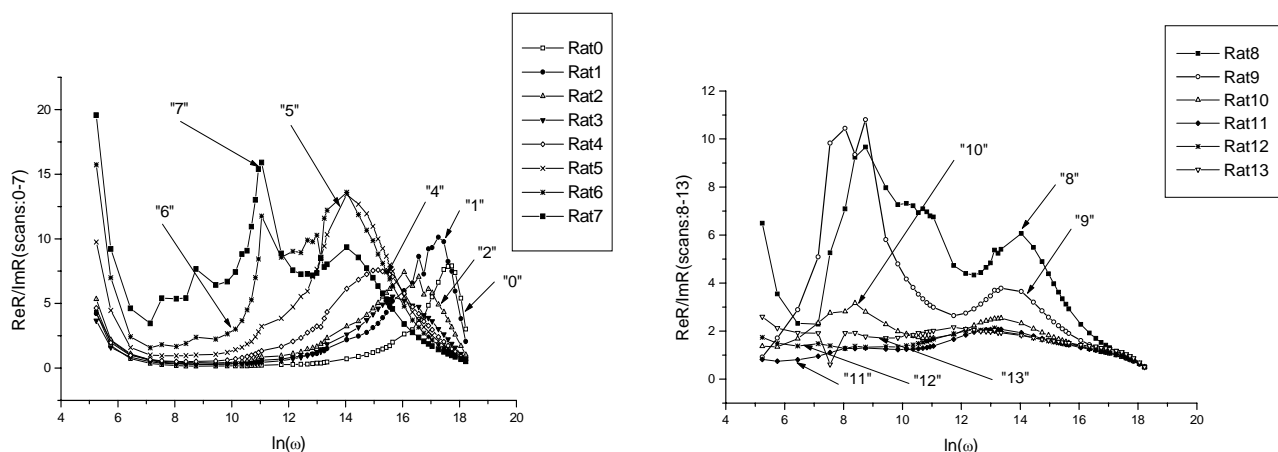
В главе 3 разработаны современные методы анализа диэлектрических спектров, описываемых дробно-степенными выражениями с действительными и комплексно-сопряжёнными показателями, позволяющие осуществить качественную обработку данных и распознать истинную аппроксимирующую функцию. Среди предложенных методов хочется отметить обобщенный обратный формат, позволяющий с большой точностью найти важные граничные параметры  $\varepsilon(0)$  и  $\varepsilon(\infty)$ , а также осуществлять контролируемый сдвиг спектра в область высоких либо низких частот.

В главе 4 приводится обработка диэлектрических спектров, полученных из различных лабораторий, с использованием разработанных методов и процедур. Поясняются детали эксперимента, необходимые для понимания особенностей явления диэлектрической релаксации в исследуемых веществах (поливинилпирролидоне, заряженных и нейтральных акриламидных гидрогелях, медоносных дынях). Также описан модельный эксперимент, необходимый для выявления дробно-степенных слагаемых с комплексно-сопряжёнными показателями.

В ходе компьютерной симуляции реакции полимеризации винилпирролидона обнаружено, что мнимая часть комплексной проницаемости демонстрирует набор пиков, причём с увеличением времени реакции, высота пиков уменьшается, а положение максимума смещается в область более низких частот, что обнаружено и в эксперименте (рис. 3). Такое поведение указывает на увеличение размеров стекловидных образований и уменьшение числа подвижных дипольных объединений с увеличением времени реакции. Показано, что отношение  $\text{Re}(R) / \text{Im}(R)$  содержит логопериодические осцилляции, которые говорят о наличии комплексно-сопряжённых показателей, что также получило подтверждение в ходе анализа реальных данных (рис. 4).

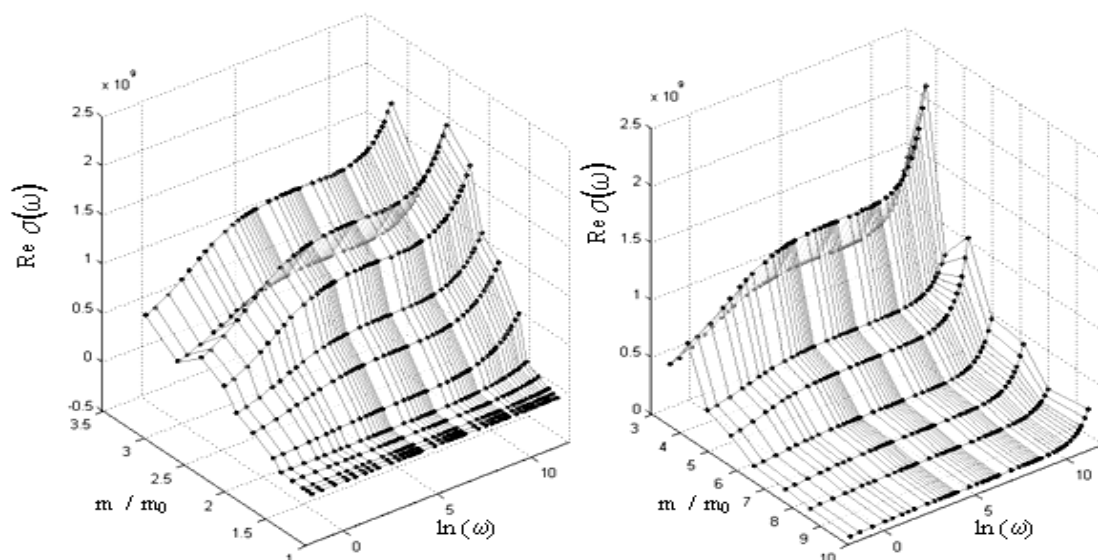


**Рисунок 3.** Результаты аппроксимации действительной и мнимой частей функции релаксации  $R(j\omega)$ . Реальные данные отмечены крестиками. Данные поверхности соответствует процессу стеклования поливинилпирролидона при 90°C. 15 замеров (sweep) с 15 минутным интервалом между замерами обозначены как  $n_{\text{sweep}}$ . Для представления всех данных на одном графике была произведена нормировка на значение  $\text{Re } R(\omega)$  соответствующее 1 Гц. Можно заметить широкий максимум, соответствующий равномерному распределению мономеров. Он исчезает к середине реакции, когда образуется резиноподобный кластер (протокластер) – большое образование, включающее в себя практически все мономеры ВП, а также различные по величине стекловидные области.



**Рисунок 4.** Функция релаксации поливинилпирролидона, представленная в формате отношения. Видны логопериодические осцилляции, что говорит о наличии пары дробно-степенных слагаемых с комплексно-сопряжёнными показателями. Неидеальное нахождение граничных параметров  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_\infty$  привело к искажению осцилляций.

Анализ спектров полиакриламидных гидрогелей (рис. 5) позволил обнаружить четыре различных пика поглощения, каждый из которых соответствует различным этапам процесса набухания гидрогелей. Эти пики связаны с распределением плотных полимерных областей различных размеров (часто называемых «каплями»), появляющихся в микроструктуре полиакриламидных гидрогелей. Показано также, что проводимость заряженных гелей уменьшается с увеличением частоты, так как на высоких частотах внешнего поля основной вклад дают системы узких каналов, которые не развиты у заряженного геля из-за кулоновского отталкивания.



**Рисунок 5.** Частотные зависимости проводимости нейтрального акриламидного гидрогеля, представленной точками (для экономии места аналогичные графики заряженного геля не приводятся) и аппроксимирующей функции, обозначенной сплошной линией. Обработка спектров осуществлена посредством метода собственных координат. Мы разделили данные на две части, соответствующие диапазонам относительных масс ( $1 < m/m_0 < 3.5$ ) и ( $3.5 < m/m_0 < 12$ ), чтобы особенности данной функции были хорошо видны. Столь качественная аппроксимация говорит о правильно подобранных подгоночных выражениях, содержащих комплексно-сопряженные показатели степени.

Закключение содержит основные результаты проделанной работы.

### Основные результаты диссертационной работы следующие:

1. Разработано обобщение фрактальной теории диэлектрической релаксации на случай дипольных кластеров *осевой* симметрии. Показано, что функция памяти (и, соответственно, функция релаксации) данной структуры представляет собой сумму дробно-степенных частотных выражений с действительными и комплексно-сопряжёнными показателями. Главной особенностью такой функции релаксации является возникновение логопериодических осцилляций.
2. Основные положения теории подтверждены в ходе модельных экспериментов, а также на реальных данных (диэлектрических спектрах винилпирролидона, акриламидных гидрогелей, сельскохозяйственных растений).
3. Разработаны новые методы анализа диэлектрических спектров, позволяющие отличать друг от друга различные подгоночные функции, в том числе содержащие комплексно-сопряжённые показатели степени. Данные методы позволили существенно улучшить процедуру распознавания наиболее приемлемой гипотезы и последующую аппроксимацию диэлектрических данных.
4. Было получено более *точное* решение функционального уравнения для функции памяти, что позволило найти связь «микроскопики» (детализированное описание взаимодействий) и «мезоскопики» (усредненные на кластерной структуре микроскопические процессы): оказывается, что каждая область информативна в своём частотном диапазоне. «Микроскопику» можно наблюдать на высоких частотах, в резонансных ИК-спектрах. «Мезоскопика» проявляет себя в области более низких частот, в классических релаксационных диэлектрических

спектрах. Полученное выражение для комплексной проницаемости содержит релаксационные и резонансные слагаемые и справедливо, таким образом, на высоких частотах.

5. Проанализированы самоподобные электрические цепи, представляющие интерес для электрохимии. Показано, что импеданс данных цепей обладает дробно-степенной частотной зависимостью с действительными и комплексно-сопряжёнными показателями.

### **Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

1) Nigmatullin, R.R. Dielectric relaxation in complex systems: honeydew melons from 10 MHz to 1.8 GHz. / R.R. Nigmatullin, **A.A. Arbuzov** and S. E. Nelson // Journal of Instrumentation. – 2006. – Vol. 1. – P. 10002.

2) Yilmaz, Y. Dielectric study of neutral and charged hydrogels during the swelling process / Y. Yilmaz, A. Gelir, F. Salehli, R.R. Nigmatullin and **A.A. Arbuzov** // J. Chem. Phys. – 2006. – Vol.125. – P. 234705.

3) **Арбузов, А.А.** Обобщённый обратный формат и его применение к обработке диэлектрических спектров / А.А. Арбузов // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. – 2007. – №4. – С. 112-121.

4) Nigmatullin, R.R. Experimental confirmation of oscillating properties of the complex conductivity: Dielectric study of polymerization/vitrification reaction / R.R. Nigmatullin, **A.A. Arbuzov**, F.Salehli, A.Giz, H.Catalgil-Giz // Journal of non-crystalline solids. – 2007. – Vol.353. – P.4143-4156.

5) Nigmatullin, R.R. The first experimental confirmation of the fractional kinetics containing the complex power-law exponent: dielectric measurements of polymerization reactions / R.R. Nigmatullin, **A.A. Arbuzov**, F.Salehli, A.Giz, I.Bayrak, H.Catalgil-Giz // Physica B. – 2007. – Vol.388. – P.418–434.

6) **Арбузов, А.А.** Проводимость последовательного и параллельного соединений самоподобных электрических цепей / А.А. Арбузов, Р.Р. Нигматуллин // Нелинейный мир. – 2008. – №8. – Т.6. – С.34-41.

7) **Nigmatullin, R. R.** Real time dielectric monitoring of glass transition in n-vinyl pyrrolidone polymerization / R.R. Nigmatullin, A.A. Arbuzov, F. Salehli and I. Bayrak // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2007. – Vol.353. – P. 4366–4370.

8) **Арбузов, А.А.** Влияние осевой симметрии дипольных кластеров на диэлектрическую релаксацию / А.А. Арбузов, Р.Р. Нигматуллин // Физ. Химия и Мезоскопия. – 2009. – Т. 11. – №1. – С. 46–61.

9) **Арбузов, А.А.** Трёхмерные фрактальные модели электрохимических процессов / А.А. Арбузов, Р.Р. Нигматуллин // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 11. – С. 1–12.

10) **Arbuzov, A.A.** Dielectric relaxation in complex systems: honeydew melons from 10 MHz to 1.8 GHz. / A.A. Arbuzov, R.R. Nigmatullin, and S. E. Nelson // 4<sup>th</sup> Conference International Dielectric Society and 9<sup>th</sup> International Conference Dielectric and Related Phenomena: Abstracts. – 3-7 September 2006. – Poznan, Poland. – P.139–140.

11) Нигматуллин, Р.Р. Новые методы распознавания дробной кинетики. Диэлектрические спектры винилпирролидона / Р.Р. Нигматуллин, **А.А. Арбузов**, Ф.

Салехли, И. Байрак, А. Гиз, Г. Каталгил-Гиз // VII Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета “Материалы и технологии XXI века”: Тез. докл. – 26-27 апреля 2007. – г. Казань. – С. 17.

12) **Арбузов, А.А.** Новые методы распознавания дробной кинетики. Диэлектрические спектры винилпирролидона / А.А. Арбузов // Итоговая научно-образовательная конференция студентов Казанского государственного университета: сборник тезисов. – 2007. – г. Казань. – С. 40.

13) **Арбузов, А.А.** Обобщённый обратный формат и его применение к обработке диэлектрических спектров / А.А. Арбузов // Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных ВНКСФ-14: материалы конференции.- 2008.- г. Уфа.- С.177.

14) **Arbuzov, A.A.** Generalization of the Ryabov-Feldman formula: the case of cylindrical symmetry / A.A. Arbuzov, R.R. Nigmatullin // 5th International Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and Its Applications: Abstracts. – 25-29 August 2008. – Lyon, France. – P.202.

15) **Арбузов, А.А.** Фрактальные модели электрохимических процессов / А.А. Арбузов, Р.Р. Нигматуллин // Шестая международная научно-практическая конференция «Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности»: сборник трудов. – 16-17 Октября 2008г. – г. Санкт-Петербург. – С 114-115.

16) **Арбузов, А.А.** Фрактальные модели электрохимических процессов / А.А. Арбузов, Р.Р. Нигматуллин // VIII Научная конференция молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского государственного университета “Материалы и технологии XXI века”: Тез. докл. – 28-29 октября 2008. – г. Казань. – С. 12.

17) **Арбузов, А.А.** Проводимость последовательного и параллельного соединений самоподобных электрических цепей / А.А. Арбузов, Р.Р. Нигматуллин // Пятый международный междисциплинарный симпозиум ФиПС «Фракталы и прикладная синергетика в нанотехнологиях»: сборник трудов. – 17-20 Ноября 2008г. – г. Москва. – С 315-319.

18) **Арбузов, А.А.** Фрактальные модели электрохимических процессов / А.А. Арбузов, Р.Р. Нигматуллин // Девятая международная научно-техническая конференция “Проблемы техники и технологий телекоммуникаций”: Тез. докл. – 25-27 ноября 2008. – г. Казань. – С. 379-381.

19) **Арбузов, А.А.** Обобщение фрактальной теории диэлектрической релаксации / А.А. Арбузов // Научно-практическая конференция студентов и аспирантов “Наука и инновации в решении актуальных проблем города”: материалы конференции. – 11-12 декабря 2008. – г. Казань. – С. 34-35.

### Цитированная литература

- [1]. **Nigmatullin, R.R.** Theory of dielectric relaxation in non-crystalline solids: from a set of micromotions to the averaged collective motion in the mesoscale region / R.R.Nigmatullin // Physica B: Physics of Condensed Matter. – 2005. – Vol. 358. – P.201–215.
- [2]. **Mandelbrot, B.B.** The fractal geometry of Nature / B.B. Mandelbrot. – W.H. Freeman & Co : New York, 1977. – 456 p.
- [3]. **Oldham, K.B.** The Fractional Calculus / K.B. Oldham and J. Spanier. – NY and London : Academic Press, 1974. – 542 p.
- [4]. **Самко, С.Г.** Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения / С.Г. Самко, А.А. Килбас, О.И. Маричев. – Минск : Наука и техника, 1987. – 485 с.
- [5]. **Nigmatullin, R.R.** "Fractional" kinetic equations and "universal" decoupling of a memory function in mesoscale region / R.R. Nigmatullin // Physica A. – 2006. – Vol. 363. – P. 282–298.
- [6]. **Mori, H.** A continued-Fraction Representation of the Time Correlation Function / H. Mori // Progr. Theor. Phys. – 1963. – Vol.30. – P.578–592.